

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08253881 A**(43) Date of publication of application: **01.10.96**

(51) Int. Cl

C23F 4/00
G11B 5/39
// C22C 38/00
G11B 5/33

(21) Application number: **07055687**(71) Applicant: **NATL RES INST FOR METALS**(22) Date of filing: **15.03.95**(72) Inventor: **NAKATANI ISAO****(54) DRY ETCHING METHOD****(57) Abstract:**

PURPOSE: To facilitate reactive ion etching for a magnetic material by using carbon monoxide gas, in which a nitrogen-containing compound gas is added, as a reactive gas to etch the surface of a metal or alloy.

CONSTITUTION: At the time of etching the surface of the metal or alloy, carbon monoxide gas, in which the nitrogen-containing compound gas is added, is used as the reactive gas. A magnetic metal or magnetic alloy is

etched by using the carbon monoxide gas, in which ammonia or an amine gas is further added. Any method using AC high voltage, high frequency wave or microwave can be used as a means for generating the plasma of the reactive gas only if it is a means for generating glow discharge plasma under a reduced pressure. Fine machining for the magnetic alloy is realized by the method. And even the production of a quantum effect ceramic element, which will be practical in future, is enabled.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-253881

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F	4/00		C 2 3 F	4/00 E
				C
G 1 1 B	5/39		G 1 1 B	5/39
// C 2 2 C	38/00	3 0 3	C 2 2 C	38/00 3 0 3 Z
G 1 1 B	5/33		G 1 1 B	5/33
審査請求	有	請求項の数 3	O L	(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-55687

(22) 出願日 平成7年(1995)3月15日

(71) 出願人 390002901

科学技術庁金属材料技術研究所長
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 中谷 功

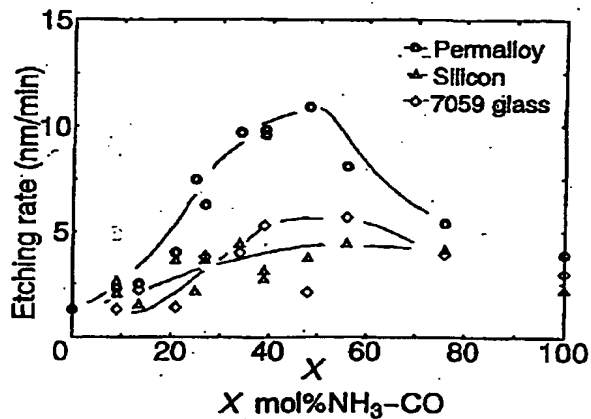
茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学技
術庁金属材料技術研究所筑波支所内

(54) 【発明の名称】ドライエッチング方法

(57) 【要約】

【構成】 アンモニア (NH₃) またはアミン類ガス等の含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素 (CO) ガスを反応ガスとして用いるドライエッチング法。

【効果】 従来、困難であった遷移金属元素を主成分とする磁性材料に対する反応性イオンエッチングが可能となり、磁性合金の微細加工が実現できる。また、将来実現される量子効果磁気素子の作製も可能となる。さらに、エッチング速さが大きいことから、磁性材料の微細加工プロセスに要する時間が短縮され、生産効率の向上が可能となる。さらにまた、遷移金属のみが選択的にエッチングされるという性質があるので、マスク材料の限定条件が少なくなり、微細加工プロセスの構成において融通性がよくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして金属または合金の表面をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項2】 アンモニアもしくはアミン類ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして表面エッチングすることを特徴とする請求項1のドライエッチング方法。

【請求項3】 磁性金属または磁性合金をエッチングする請求項1または2のドライエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ドライエッチング方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、薄膜インダクティブ磁気ヘッド、マイクロインダクター、マイクロトランス、薄膜磁気抵抗効果ヘッド、薄膜永久磁石等のマイクロ磁気素子およびマイクロ磁気回路の作成や、スピン散乱磁気抵抗効果素子、スピンバルブ素子、強磁性トンネル接合素子、スピン電界効果素子、スピン電界効果トランジスタ、パイポーラススピンスイッチ等の量子効果磁気素子の作成等における微細加工に有用なドライエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】一般に超LSI等の微小半導体素子や磁気素子はリソグラフィ技術とエッチング技術という2つのプロセスを組み合わせることで製造されている。リソグラフィ技術は被加工材料（半導体の膜や磁性体の膜）表面に塗布したレジスト膜等の感光膜に微細図形を作り出す技術であり、これには紫外線を用いてそれを行うフォトリソグラフィ技術、電子線を用いてそれを行う電子線リソグラフィ技術、イオン線を用いて行うイオン線リソグラフィ技術がある。

【0003】また、エッチング技術は、リソグラフィで作製したレジストパターンを目的とする半導体薄膜、磁性体薄膜等に転写し、素子を形成する技術である。後者のエッチング方法については、酸やアルカリ水溶液を用いて被加工物のみをレジストに対して選択的に溶解させる湿式エッチング技術が一般的であった。しかしながら、湿式エッチング法は、被加工物の溶解が等方的に進むため、レジストで覆われている影の部分も回り込んで浸食されるという問題点があり、微小な構造を形成することは困難であった。特に、磁性材料であって、多結晶な材料を加工しようとする場合には、さらに微小構造の形成は困難であった。

【0004】そこで、このような問題点を解決するために、低圧の反応ガスのプラズマを用いた反応性イオンエッチング法が開発されている。この反応性イオンエッチング法は、プラズマ中で被加工物の表面に対して垂直に入射するイオンにより、化学的並びに物理的に被加工物表面上の原子をはぎ取る方法であり、異方性加工が可能である。そのため、湿式エッチング法の問題点であるレ

ジストで覆われている影の部分への浸食の回り込みがないので、微細な加工が可能である。さらに、反応性イオンエッチング法は、レジストマスクと被加工物との化学的密着性の要請や、レジストマスクのピンホールに対する問題が小さいといった点で湿式エッチング法より優れている。

【0005】このため、反応性イオンエッチング法は各種の半導体素子、とりわけシリコン超LSIの微細加工プロセスにおいて、1970年代の中頃からシリコンテクノロジーの基本技術の一つとなり、大きな発展を遂げた。ダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）でいえば、5 μ mルールで16kbit DRAMの頃からである。また、この技術はガリウム砒素、ガリウムリン等の化合物半導体にも応用され、最近では実用化の域に達している。

【0006】しかしながら、半導体分野におけるこのような反応性イオンエッチング技術の進展にもかかわらず、磁性材料の分野では、上記のような特徴を有する反応性イオンエッチングの適用が困難であった。このため、磁気バブルメモリ、プロットラインメモリ、薄膜磁気ヘッド、薄膜磁気センサー、磁気ヘッドスライダー、導体用のCu細線、およびコイル等の製造プロセスでは、前述した湿式エッチング法他、たとえば図4に示したアルゴンイオンエッチング法が用いられていた。

【0007】このアルゴンイオンエッチング法では、真空ポンプ（1）を装備した反応容器（2）の中に熱電子銃（3）と可動被加工物ステージ（4）が設置されている装置において、真空ポンプ（1）によって真空引きされた反応容器（2）内に導入されたアルゴンガス（5）は、熱電子銃（3）によって励起され、アルゴンイオン源（6）となる。そして、引き出し電極（7）に与えられる電位差によって、アルゴンイオンビーム（8）となって、可動被加工物ステージ（4）上の被加工物（9）に照射される構造となっている。

【0008】だが湿式エッチング法では、前述した通り、微細化に限界があり、また、アルゴンイオンエッチング法では、アルゴンイオンのスパッタリング作用を用いて被加工物を物理的に削り取る方法であって、化学的作用がないために選択性がなく、またエッチング速度が、数nm/分程度であるため、数 μ mの深さの加工するのに時間がかかり、効率が低いという欠点があった。

【0009】なお、磁性材料の場合に反応性イオンエッチング法の適用が困難な理由は以下の通りである。すなわち、反応性イオンエッチングでは、プラズマ中で発生した反応ガスの化学的活性種であるイオン、ラジカル、中性種が被加工物質の表面に吸着し、被加工物表面と化学反応を行い、低い結合エネルギーをもつ反応層を形成する。そこで、被加工物の表面はプラズマ中で正イオンの垂直の衝撃にさらされている。このため、結合エネル

10

20

30

40

50

ギーがゆるんだ表面反応層は物理的に（スパッタリング作用により）はぎとられやすくなる。このように、反応性イオンエッチングは化学的作用と物理的作用とが同時に起こって進行するプロセスであり、そのため物質による選択性が得られ、また加工物をその表面に垂直に切つてゆくという異方性が得られる。

【0010】表面反応層の結合エネルギーはその物質の蒸気圧とほぼ物理的意味が同じで、プラズマによって形成される表面反応層物質が真空中で蒸発しやすいかどうかで、反応性イオンエッチングがうまく行くかどうか判断される。ところが、遷移金属元素（たとえばFe, Ni）を主成分とする磁性材料（例えばパーマロイ）では、反応性イオンエッチングで用いられるCF₄、CCl₄のプラズマを用いると、半導体材料と同じようにハロゲン化合物（たとえばFeCl₂、FeCl₃、NiCl₂）が形成されるが、これらの遷移金属ハロゲン化合物はSiCl₄、GaCl₃等の半導体元素のハロゲン化合物に比較して、結合エネルギーがはるかに大きいので、蒸発しにくく、またスパッタ作用を受けにくく、反応はそこで止まってしまうという問題がある。

【0011】そこで、この問題を解決するものとして、K. Kinoshitaらによる昇温イオンエッチング法（K. Kinoshita, K. Yamada and H. Matutera. IEEE Trans. Magn., 27(1981), 4888.）が提案されており、CCl₄のプラズマを用いる一般的なプラス化学反応系に加え、被加工物をハロゲンランプからの赤外線により照射し、被加工物を270～370℃に加熱することを特徴としている。この加熱により熱的に遷移金属ハライドを蒸発させる方法である。

【0012】しかしながら、この方法では、加熱温度が高分子化合物のレジストマスクの耐熱性の限界を越えているので、通常のレジストマスクに変わってガラス（SiO₂）やアルミナ（Al₂O₃）等の耐熱性のよい無機質をマスク材料として用いなくてはならないという欠点がある。また、この方法はセンダスト合金（Fe-Si-Al合金）には有効であるが、その他の磁性材料、純Fe、パーマロイ（Fe-Ni合金）、さらに、Cuに対しては速いエッチング速さが得られないという欠点があった。

【0013】一方、磁性材料に対する反応性イオンエッチング法に関して、新しい反応系を確立するための努力もなされてきている。一酸化炭素（CO）ガスのプラズマを使う方法が例えば、M. J. VasileとJ. Mogabにより研究されている。（M. J. VasileとJ. Mogab, J. Vac. Sci. Technol. A4(1986), 1841.）。この方法では、COの活性ラジカルにより被加工物の遷移金属表面で遷移金属カーボニル化合物（Fe(CO)₅、Ni(CO)₄、Co₂(CO)₈等）を生成させ、真空中での蒸発作用あるいはスパッタリング作用によりそれをはぎ取り、エッチングすることをその原理としている。遷移金属カーボ

ニル化合物は遷移金属化合物の中で結合エネルギーが小さい唯一の化合物である。しかしながら、この方法はエッチング速度が極めて遅く、これら一連の研究は成功しなかった。

【0014】この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題を解消し、遷移金属元素を主成分とする磁性材料に対して、反応性イオンエッチングを可能にすることのできる、新しい方法を提供することを目的としている。

10 【0015】

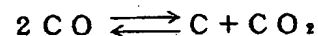
【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するために、含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして金属または合金表面をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法を提供する。また、この発明は、上記方法における態様として、反応ガスとしてアンモニア、アミン類ガスをを用いること、さらには、磁性金属、または磁性合金の表面エッチングを行うことを特徴とするドライエッチング方法をも提供する。

20 【0016】

【作用】すなわち、この発明は、先の一酸化炭素ガスプラズマを用いる方法について、プラズマ中で期待した化学反応は進行しないことの原因について鋭意研究を行い、その結果として得られた知見に基づいて完成されている。つまり、CO分子は、プラズマ中で次式の不均一化反応によって0価の炭素単体と4価の炭素イオンからなるCO₂分子に分解し、導入したCO分子は遷移金属カーボニルを生成することに寄与しないという問題がある。

30 【0017】

【化1】



【0018】そこで、この発明者は、この不均一化反応を起こさせないか、もしくは遅らせるための分子をプラズマ中に加えることを検討した。より具体的には、NH₃ガス、有機アミンガス、H₂Sガス、SO₂ガス、S蒸気、SF₄ガス、H₂Sガス、H₂ガス、HClガス、CCl₄蒸気、CH₄ガス、CH₃Clガス、CH₂Cl₂ガス、CHCl₃ガス、CF₄ガス、CHF₃ガス、CH₂F₂ガス、CHF₂ガス等をそれぞれプラズマ反応容器中に反応ガスであるCOガスとともに導入し、質量分析計を用いて生成する分子種の種類を測定した。その結果、特に、NH₃やアミン類のガスが上記の不均一化反応（1）を抑える効果があることが判明した。また、次に、反応性イオンエッチング装置に導入するNH₃等のガスとCOガスの混合比を変えながら、実際にパーマロイ薄膜の反応性イオンエッチングを行い、エッチングの速度を測定した。比較のためにSi（100）単結晶、アルミノほう珪酸ガラス（コーニング7059ガラス）についても同一条件でエッチングを行っ

た。

【0019】図1はその結果をまとめたものである。すなわち、COガス単体でのパーマロイに対するエッチング速さは、1.3nm/分であるのに対して、NH₃ガスの濃度が増加するにつれて増大し、49mol%NH₃-COの組成で極大を示し、エッチング速さは約11nm/分にまで増大した。さらに、NH₃濃度を増大させるとエッチング速さは減少し、NH₃単体では約4nm/分であった。このことは、プラズマ中で、NH₃ガスとCOガスが共存することが作用効果の上から本質的に重要であることを示している。さらに図2は、最も顕著な効果を持つ49mol%NH₃-COの組成の反応ガス一定量を反応性イオンエッチング反応容器に供給しながら、真空排気ポンプの排気速度を変えることにより、反応ガスの反応容器内での圧力を変化させ、エッチング速度を測定した結果を示したものである。この図2からは、反応容器圧力により、エッチング速度は大いに依存し、 2.4×10^{-8} Torrの圧力で極大を示し、約35nm/分であることがわかった。このエッチング速度は、従来磁性材料のエッチングが行われていたアルゴンイオンエッチング法に対して約8倍の速さである。また図3にも示した通り、パーマロイのSiに対するエッチング速さの比、及びパーマロイのアルミノほう珪酸ガラスに対するエッチング速さの比は、それぞれ4及び9である。すなわち、この発明の反応性イオンエッチング方法は、磁性材料に対して選択的に作用し、遷移金属を成分とする磁性材料に対して優れた有効性があることがわかる。

【0020】COガスとNH₃ガス、さらには含窒素アミン類等のガスを用いるこの発明の方法は、上記のパーマロイに限られることなく、遷移金属を成分とする磁性材料、たとえば、Fe、Ni、Co、Co-Cr合金、センダスト合金(Fe-Si-Al)、Cu、Mo、これら各種元素どうしの合金や化合物に対しても同様な作用効果を持つ。また、これらの反応ガスのプラズマを発生させる手段は、減圧下においてグロー放電プラズマを発生させる手段であれば、直流高電圧、高周波、マイクロ波を用いる方法のいずれでもよく、また、電極構造は容量結平行平板電極、マグネトロン電極、誘導結合型電極、サイクロトロンレゾナンスプラズマ、ヘリコン波プラズマ、スーパーマグネトロン電極等何であってよい。

【0021】エッチング操作については、たとえば上記のパーマロイの場合の最適条件、すなわち、49mol%NH₃-CO、 2.4×10^{-8} Torr真空度等を考慮して、対象とする磁性材料の組成、膜厚、所要のエッチング精度等に応じて定めることができる。温度条件についても同様に適宜に設定できる。

【0022】以下、実施例を示しさらに詳しくこの発明

について説明する。

【0023】

【実施例】

実施例1

80パーマロイ(80%Ni-Fe)を被加工物として、この発明の反応性イオンエッチングを行った。まず、被加工物は、(100)面をもつSi単結晶にスパッタリング法により約600nmの80パーマロイの薄膜を形成し、その表面の一部をSiO₂マスクにより覆ったものとした。

【0024】図3に示した通り、反応性イオンエッチング装置の反応部では、容量結合型の平行平板電極を有し、被加工物(11)を保持した100cm²の面積をもつ電極(12)に13.56MHzの高周波(13)をブロッキングコンデンサ(14)を介して印加できるようにした。その電極(11)に35mmの間隔を隔てて広い面積をもつ接地した対向電極(15)を設けた。なお、被加工物を保持した電極(12)は、水冷(16)し、被加工物(1)温度を常温に保持した。一方、49mol%NH₃-CO混合ガス(17)を9cc/分の流量で導入しながら、大排気量のターボ分子ポンプ(18)で排気し、排気口のスロットルバルブ(19)を調節して、反応容器内の真空度を 2.4×10^{-8} Torrに保持した。

【0025】次に、50Wの高周波をかけて電極間にプラズマを発生させ、10分間エッチング処理を行った。電力密度は0.5W/cm²とした。反応終了後、SiO₂マスクを除去し、マスクにより覆われていた部分と、覆われていなかった部分の段差をファブリーペロー干渉計で測定し、段差の形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

【0026】その結果、エッチングにより生じた段差は、347nmであり、単位時間にあたり、エッチング速さは35nm/分であることがわかった。また、段差の形状は垂直に切り立って鋭く、アンダーカットやバリのせりだし等は見られず、エッチング後の仕上がり形状は良好であった。

実施例2

Co-Cr合金(Co-9.98%Cr)を被加工物として、この発明の反応性イオンエッチングを行った。

【0027】被加工物は真空蒸着法により(100)面をもつSi単結晶ウエファ上に形成した厚さ約300nmのCo-Cr合金薄膜である。反応容器の圧力は実施例1とほぼ等しく、 2.5×10^{-8} Torrであり、反応時間は5.0分である。その他の条件は実施例1と同一である。以上のようにして、Co-Cr合金薄膜上のマスクに覆われている部分と覆われていない部分、すなわちエッチングを受けなかった部分とエッチングを受けた部分との境界の段差の測定と、段差の急峻さを観察した。

10

20

30

40

50

【0028】その結果、段差の高さは122nmであり、Co-Cr合金に対するエッチング速さ24.4nm/分であることが分かった。また段差の形状は垂直であり、ばりも少なく、良好であった。

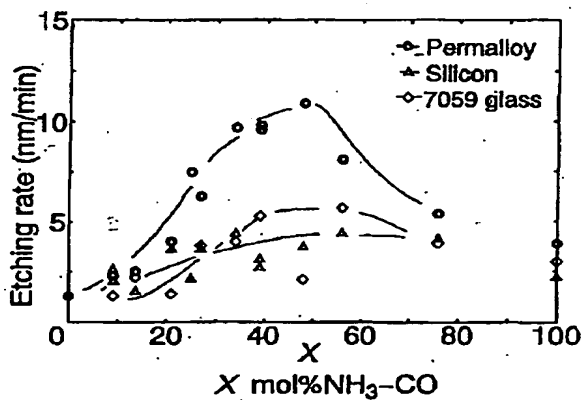
【0029】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、従来、困難であった遷移金属元素を主成分とする磁性材料に対する反応性イオンエッチングが可能となり、磁性合金の微細加工が実現できる。また、将来実現される量子効果磁気素子の作製も可能となる。さらに、エッチング速さが大いことから、磁性材料の微細加工プロセスに要する時間が短縮され、生産効率の向上が可能となる。さらにまた、遷移金属のみが選択的にエッチングされるという性質があるので、マスク材料の限定条件が少なくなり、微細加工プロセスの構成において融通性がよくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による反応性イオンエッチング方法において、プラズマ反応容器に導入する反応ガス、 NH_3 とCOの混合ガスの流量を9cc/min、かつ反応槽の圧力を 3.6×10^{-3} Torrと一定としたとき、 NH_3 のモル濃度に関するパーマロイのエッチング速さの

【図1】



関係を示した関係図である。

【図2】この発明による反応性イオンエッチング方法において、プラズマ反応容器に導入する反応ガス、 NH_3 とCOの混合ガスの流量を9cc/min、かつ NH_3 のモル濃度を49mol%と一定にしたとき、反応槽の圧力に関するパーマロイのエッチング速さの関係を示した関係図である。

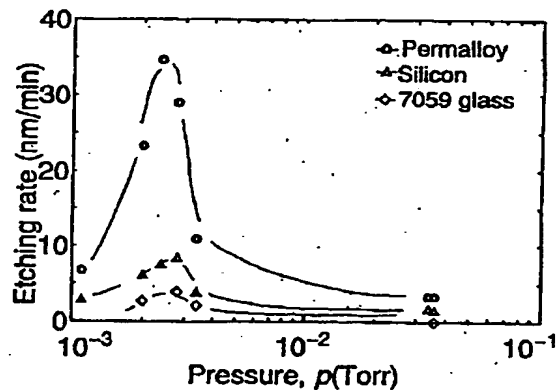
【図3】この発明で実施例における反応性イオンエッチング装置の構成を示す概略図である。

10 【図4】従来法のアルゴンイオンエッチング装置の構成を示す概略図である。

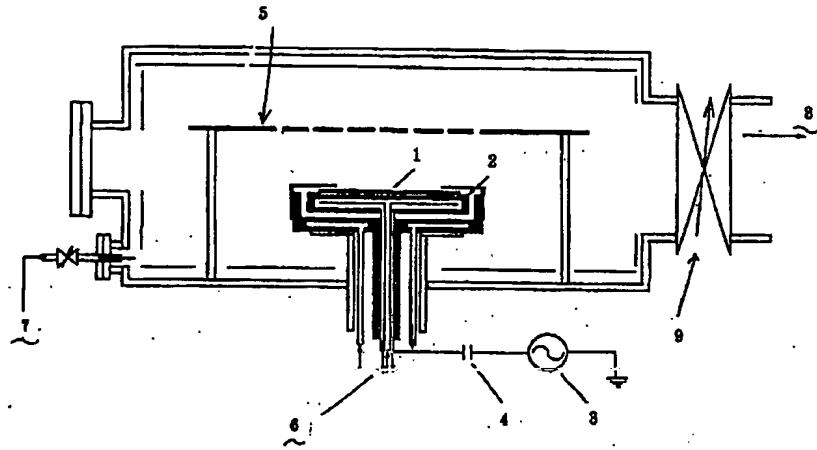
【符号の説明】

- 11 被加工物
- 12 高周波電極
- 13 高周波発信機
- 14 ブロッキングコンデンサ
- 15 対向電極（接地電極）
- 16 冷却水
- 17 NH_3 -CO混合ガス
- 18 ターボ分子ポンプ
- 19 スロットバルブ

【図2】



【図3】



【図4】

